

US 6,777,117 B1  
US 2005/0031920 A1

J17B-654-CN  
(1st Action)  
D2  
1/11/2  
2005/12

[19] 中华人民共和国国家知识产权局 EP 1 161 991 A1

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/42

B01J 23/56 C01B 3/48

C10K 3/04 H01M 8/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800941.4

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306457A

→ [22] 申请日 2000.3.16 [21] 申请号 00800941.4

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

→ [30] 优先权

代理人 魏金玺 杨丽琴

[32] 1999.3.18 [33] JP [31] 73270/1999

[32] 1999.7.8 [33] JP [31] 194104/1999

→ [86] 国际申请 PCT/JP00/01600 2000.3.16

→ [87] 国际公布 WO00/54879 日 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.20

[71] 申请人 松下电工株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 五十嵐哲 东洋和 沟渕学

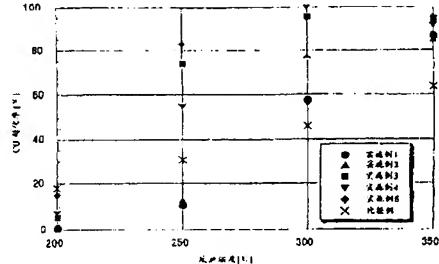
桥本登 絹川谦作

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 7 页

[54] 发明名称 水煤气转化反应催化剂、氢气中的一氧化碳去除方法及燃料电池发电系统

### [57] 摘要

提供在宽的温度范围,能够效率良好地去除氢气中的 CO 的氢气中的水煤气转化反应催化剂。这样的水煤气转化反应催化剂的特征是,在金属氧化物载体上至少担载铂而构成。该催化剂能够用于去除氢气中的一氧化碳。尤其,在燃料电池发电系统中,在去除改性气体中的一氧化碳的水煤气转化反应中,可以使用这样的催化剂。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 水煤气转化反应催化剂，其特征在于，在金属氧化物载体上至少担载铂。

5 2. 权利要求 1 所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，金属氧化物载体是选自氧化锆、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、二氧化硅-氧化镁、沸石、氧化镁、氧化铌、氧化锌、氧化铬中的至少一种。

3. 权利要求 1 或 2 所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，相对于金属氧化物载体重量，铂的担载量是 0.1~10 重量%。

10 4. 权利要求 1~3 中的任一项所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，在金属氧化物载体上，除了铂以外，还担载铼。

5 5. 权利要求 4 所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，相对于金属氧化物载体重量，上述铼的担载量是 0.1~10 重量%。

15 6. 权利要求 1~5 中的任一项所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，除了铂和利用此场合存在的铼以外，在金属氧化物载体上还担载选自钇、钙、铬、钐、铈、钨、钕、镨、镁、钼和镧中的至少一种金属。

7. 权利要求 6 所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，相对于金属氧化物载体重量，金属的担载量 0.1~10 重量%。

20 8. 权利要求 1~7 中的任一项所述的水煤气转化反应催化剂，其特征在于，在金属氧化物载体上，担载铂和利用此场合担载其他的金属之后，进行热水处理。

9. 氢气中的一氧化碳去除方法，其特征在于，使含有一氧化碳的氢气与在金属氧化物载体上至少担载铂构成的水煤气转化反应催化剂接触。

25 10. 权利要求 9 所述的一氧化碳去除方法，其中，使用权利要求 1~8 中的任一项所述的水煤气转化反应催化剂。

11. 燃料电池发电系统，其特征在于，使含有一氧化碳的氢气与在金属氧化物载体上至少担载铂构成的水煤气转化反应催化剂接触并将去除了一氧化碳的氢气供给燃料电池。

30 12. 权利要求 11 所述的燃料电池发电系统，其中，使用权利要求 1~8 中的任一项所述的水煤气转化反应催化剂。

## 说 明 书

## 水煤气转化反应催化剂、氢气中的一氧化碳去除方法及燃料电池发电系统

## 5 技术领域

本发明是关于为了通过水煤气转化反应转化去除包含在富氢的气体中的一氧化碳(CO)而使用的水煤气转化反应催化剂、利用这样的催化剂去除氢气中的一氧化碳的方法，以及使用这样的催化剂的燃料电池发电系统。

## 10 背景技术

富氢改性气体是使烃的气体、液体或固体、或者甲醇等的醇等燃料与水蒸汽进行水蒸汽改性反应而得到的，并包含作为副产物的一氧化碳。在燃料电池发电系统中，这种改性气体作为燃料氢的供给源使用。

15 即使在燃料电池中，固体高分子型燃料电池工作温度低，输出密度高，并且能够期待小型轻量化和动作时间的缩短化，因此正在考虑用于汽车、小型发电器及家庭用小发电系统等。

20 固体高分子型燃料电池，以全氟磺酸系的高分子膜作为质子传导性固体电解质使用，在50~100℃的温度下进行工作。但是，因为固体高分子型燃料电池在低温工作，所以容易由包含在富氢改性气体中的杂质引起中毒。尤其，用于燃料电池组件的电极的铂容易由CO引起中毒，如果在改性气体中含有规定浓度以上的CO，发电性能就降低。

因此，在从燃料生成的富氢改性气体的改性单元的后段设置CO去除单元，利用水煤气转化反应( $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$ )，选择地转化去除CO，通常使CO浓度减低至1%以下。作为用于去除CO的CO转换催化剂，使用水煤气转化反应催化剂，迄今为止一般使用Cu-Zn系催化剂。在固体高分子型燃料电池发电系统中，通常，在CO去除单元的下流还设置选择性的氧化反应单元，使氢气中的CO浓度进一步降低，例如降至50ppm以下，这样的氢气供给燃料电池组。

## 30 发明的公开

但是，Cu-Zn系催化剂的活性低，因此为了使氢气中的CO浓度减低至1%以下，必须大量地使用，并且活性随时间经过而劣化，因

而有必要定期地更换催化剂的问题。因此，在反复进行启动/停止的燃料电池发电系统中，尤其在小型的燃料电池发电系统中，是难以使用以往的 Cu-Zn 的催化剂体系。

本发明就是鉴于上述的问题而完成的，本发明的目的是提供，在 5 宽的合适温度范围能够效率良好地去除氢气中的 CO，也能够提供作为氢气中的 CO 去除用催化剂使用的水煤气转化反应催化剂。这样的催化剂，尤其在去除在燃料电池发电系统中生成的富氢气体中的 CO 时，能够作为促进水煤气转化反应的催化剂使用。

本发明的另一个目的是提供，使含有一氧化碳的氢气接触上述的 10 水煤气转化反应催化剂，从而使氢气中的一氧化碳减低的方法。

本发明的其他目的是提供燃料电池发电系统，其特征是，使含有 15 一氧化碳的氢气和水煤气转化反应催化剂接触，将减少了一氧化碳的氢气供给燃料电池组件。

在第 1 要旨中，本发明提供水煤气转化反应催化剂，其特征是， 20 至少以铂作为活性成分担载在金属氧化物载体上。

在本发明的催化剂中，金属氧化物载体，最好是从氧化锆、氧化 25 铝、二氧化钛、二氧化硅、二氧化硅-氧化镁、沸石、氧化镁、氧化铌、氧化锌和氧化铬组成的组中选择的至少 1 种（再者，在本发明中，规定为硅也包括在金属中）。其中，特别以氧化锆最佳。另外，氧化锆、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化镁、沸石、氧化镁、氧化铌、氧化锌或者氧化铬以二氧化钛被覆，也可以作为金属氧化物载体使用。

在本发明的催化剂中，活性成分的担载量，以担载重量作为基准 30 （即，以不含活性成分的载体本身的重量作为基准，以下，关于担载量是相同的基准），换算成铂金属，最好是 0.1~10.0 重量%。

对于一个方式来说，在本发明的催化剂中，除了铂以外，还以铼作为其他的活性成分担载在载体上而构成。此时，铼的担载量，以载体重量作为基准，换算成铼金属，最好是 0.1~10.0 重量%。

对于另外的方式来说，在本发明的催化剂中，除了铂活性成分和 35 由像上述情况存在的铼以外，还以选自钇、钙、铬、钐、铈、钨、钕、镨、镁、钼和铜组成的组中的至少 1 种其它金属作为其他活性成分担载而构成。此时，这种其他活性成分的担载量，以载体重量作为基准，

换算成金属，按总量最好是 0.1~10.0 重量%。

本发明的催化剂可以采用任何的合适方法使活性成分担载在载体上，例如，使作为活性成分的金属的盐溶解于合适的溶剂，例如水中，将得到的溶液和载体（例如粉末形态）混合，得到混合物（例如浆），然后，将混合物干燥（最好加热干燥），得到以担载活性成分的载体作为本发明的水煤气转化反应催化剂。

所得到的水煤气转化反应催化剂，此后最好进行烧成。在本发明中，所谓烧成是将担载活性成分的载体在高温下进行保持处理，能够得到活性更高的催化剂。例如，在 400~600℃的温度（例如 500℃）在 1~6 小时（例如 2 小时），在适当的气氛（例如空气气氛或者惰性气体气氛）中保持载体。

对于其他的方式来说，代替烧成，或者在烧成之前，最好将利用担载得到的水煤气转化反应催化剂进行洗净处理。这种洗净处理是利用，较好是利用温水，最好是利用热水（例如沸腾状态的水）实施。具体地说，可以使担载活性成分的载体分散于水中，进行搅拌，此后，分离载体（例如过滤）后，通过干燥来实施。

在第 2 要旨中，本发明提供去除氢气中的一氧化碳的水煤气转化反应催化剂的制造方法，该方法由包括以下的步骤构成：

（1）将金属氧化物载体和铂的盐溶液，最好水溶液进行混合，而得到淤浆的步骤；以及

（2）干燥得到的淤浆，而得到干燥载体的步骤。按照这种方法，能够得到像上述的本发明的水煤气转化反应催化剂。

本发明的方法，还可以包括（3）烧成所得到的干燥载体的步骤而构成。在其他的方法中，代替这种烧成步骤，或者在实施烧成步骤之前，也可以包括（4）将得到的干燥载体或者烧成载体进行洗净处理，尤其利用热水进行洗净处理的步骤。再者，在本发明的方法中，铂的盐，在淤浆干燥（步骤 2）期间，除了干燥之外，还在经过烧成（步骤 3）和/或洗净处理（步骤 4）的期间，转变成作为活性成分的铂，被担载在载体上。

在本发明的催化剂的制造方法中，关于金属氧化物载体、铂的担载量、烧成、洗净等，适用有关上述本发明的催化剂的说明。另外，在本发明的方法中，除了铂之外，也可以在载体上担载铼，此时，代

替上述的铂的盐溶液，使用铼的盐溶液进行实施。

在进行铼的担载时，也可以铂和铼一起进行担载，此时，调制同时含有铂的盐和铼的盐的水溶液（或者混合含有铂的盐的水溶液和含有铼的盐的水溶液），使用这种溶液实施上述的方法。在其他的方法中，依次反复 2 次重复上述的步骤（1）和（2），先担载一种上述金属，接着，担载另一种上述金属，从而得到担载铂和铼的载体。

在本发明中，除了铂之外，或者除了铂和作为其他活性成分的铼之外，还可以在载体上担载作为像上述的其他活性成分的至少 1 种其他金属。此时，和上述的铼的情况相同，可以同时担载所有的金属，也可以分别进行担载。关于铼和其他金属的担载量，适用有关上述本发明的催化剂的说明。

另外，在第 3 要旨中，本发明提供去除氢气中的一氧化碳的方法，其特征是，使含有一氧化碳的氢气与在金属氧化物载体上至少担载铂的水煤气转化反应催化剂接触。作为在该方法中使用的水煤气转化反应催化剂，可以使用本发明的上述催化剂。

在该方法中，在水蒸汽的存在下，在 200℃ ~ 400℃，最好在 220℃ ~ 350℃的温度，使含有一氧化碳的氢气和以任何合适的方法或者手段保持的水煤气转化反应催化剂接触。可以以任何的适当方法供给水蒸汽。在该去除方法中使用的氢气，只要是含有一氧化碳，就没有特别的限制。本发明的去除方法，例如，优选的使用于作为主成分含有氢气、含有一氧化碳和水蒸汽的改性气体，能够减低所含有一氧化碳的浓度。

因此，在第 4 要旨中，本发明提供燃料电池发电系统，该发电系统由具有包含至少铂担载在金属氧化物载体上的水煤气转化反应催化剂的 CO 去除单元而构成，其特征是，CO 去除单元使通过水蒸汽改性反应单元得到的、是含有一氧化碳的氢气的改性气体和水煤气转化反应催化剂接触，生成一氧化碳浓度减少的氢气。一氧化碳浓度减少的氢气供给燃料电池组。像这样，使一氧化碳浓度减少的氢气中的一氧化碳浓度进一步减低之后，在需要供给燃料电池组的场合（例如在固体高分子型燃料电池发电系统的场合），经过 CO 去除单元，使一氧化碳浓度已减少的氢气通过选择性的氧化单元后，供给燃料电池组件。

## 附图的简单说明

图 1 是表示使用施例 1~5 和比较例的催化剂时的反应温度和 CO 转化率的关系曲线图。

5 图 2 是表示使用施例 3 和 4 及比较例的催化剂时的反应时间和 CO 转化率的关系曲线图。

图 3 是表示使用施例 3 和实施例 6~16 的催化剂时的反应选择率的关系曲线图。

图 4 是表示使用施例 3、17 和 18 及比较例的催化剂时的反应温度和 CO 转化率的关系曲线图。

10 图 5 是表示使用施例 3、4 和 19 及比较例的催化剂时的反应时间和 CO 转化率的关系曲线图。

图 6 是表示使用实施例 3 和 20~27 及比较例的催化剂时的 CO 转化率的关系曲线图。

15 图 7 是表示在实施例 28 中，使用实施例 17 和比较例的催化剂时的 CO 转化率和反应温度的关系曲线图。

## 实施发明的方式

以下，说明本发明的实施方式。

在本发明中，作为活性成分的载体的金属氧化物，如上所述，可以使用从氧化锆、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化镁、沸石、20 氧化镁、氧化铌、氧化锌、氧化铬及在这些金属氧化物上被覆二氧化钛（例如利用化学汽相沉积被覆 CVD）、以及二氧化钛中选择的至少一种，这些物质可以从市场买到。这样的载体例如可以是粉末、粒状的形态，也可以是像颗粒的成形体。

在其他的方法中，像上述的金属氧化物一样，也可以是从其他化合物以任何合适的方法制成的金属氧化物。例如，作为载体的氧化锆，可以通过烧成作为起始原料的氢氧化锆水合物进行调制。

30 所谓在这样的载体（例如氧化锆载体）上以铂作为活性成分进行的担载，可以通过将载体加入铂的盐（例如氯铂酸）的水溶液中，一边将其搅拌，一边进行蒸发干固，根据需要，再将得到的干固物加热进行干燥来实施，由此能够得到本发明的水煤气转化反应催化剂。如果需要，在所得到的干固物或者干燥物的尺寸大时（例如是块状时），可以将其粉碎。担载了活性成分的载体如果需要粉碎后，根据需要，

可以进行烧成处理。

在所得到的载体是微细的場合，例如使用压制机制成颗粒状，可以将得到的颗粒粉碎成 0.5~1.0mm 的粒径，作为粒状状态的催化剂，可以将其作为在载体上担载活性成分的水煤气转化反应催化剂使用，使用这种催化剂能够去除氢气中的 CO。

在本发明的水煤气转化反应催化剂中，相对载体重量，铂的担载量最好是 0.1~10 重量%。在铂的担载量不到 0.1 重量% 时，就难以充分得到通过水煤气转化反应催化剂使 H<sub>2</sub> 中的 CO 转换成 CO<sub>2</sub> 而去除时的催化活性，另外，即使铂的担载量超过 10 重量%，催化活性也不会比这更提高，往往在成本上变得不利。

在载体上担载除了铂以外的其他活性成分，也能够得到 CO 去除用催化剂。作为这种其他的活性成分，可以使用铼，以及钇、钙、铬、钐、铈、钨、钕、镨、镁、钼和镧。可以选择这些金属中的 1 种或者 2 种以上，担载在氧化锆载体上。像这样，在担载其他的活性成分时，在上述的担载方法的说明中，可以使用所选择的其他的活性成分的盐。

除了铂以外，在调制在载体上担载上述的活性成分的水煤气转化反应催化剂时，作为活性成分，在使用铼、和/或像钇、钙、铬、钐、铈、钨、钕、镨、镁、钼和/或镧的金属的情况下，将铂的盐（例如氯铂酸）的水溶液及其他金属的盐的水溶液（或者全部包含这些盐的水溶液）与载体混合，一边搅拌该混合物，一边进行蒸发干固，根据需要，加热得到的干固物，进一步进行干燥。关于其后的处理，可以和担载上述的铂的情况相同。像这样，在载体上担载数种金属时，只要存在对水煤气转化反应的效果，这些金属以什么样的形态担载在载体上，都没有特别的问题。因此，这些金属可以是合金的状态，或者也可以不是合金的状态。

除了铂以外，通过在载体上担载从上述的金属选择的至少 1 种，在能够提高 CO 去除的催化活性的同时，使 H<sub>2</sub> 中的 CO 转换成 CO<sub>2</sub> 而去除时，能够防止 CO 和 H<sub>2</sub> 反应，发生甲烷化的甲烷化反应过程作为副反应而引起的氢的消耗。尤其，除了铂之外，通过担载铼，能够得到进一步提高 CO 去除的催化活性的效果。

此时，铼的担载量，相对载体重量，换算成金属铼，最好是 0.1~

10 重量% 的范围。铼以外的金属担载量，按这些金属的合计，最好是 0.1~10 重量% 的范围。在这些金属的担载量不到 0.1 重量% 时，难以充分得到防止甲烷化过程反应的效果，另外，即使上述的金属担载量超过 10 重量%，也不能使防止甲烷化过程反应的效果也不会比这 5 更高，在成本上变得不利。

另外，在上述的说明中，在载体上加上铂等活性成分的盐的水溶液，进行蒸发干固后，进行加热干燥，通过将其烧成，做到担载铂等活性成分，但在蒸发干固或者加热干燥后，实施洗净处理，尤其利用热水的洗净处理，能够调制本发明的水煤气转化反应催化剂。即，将在载体上担载铂和利用此场合担载其他金属的催化剂在热水（约 10 80 ℃~100 ℃，最好沸腾水）中，搅拌规定的时间，最好约 1 小时，然后过滤催化剂。而且，将这种洗净操作反复数次后（最好至滤液成为 15 透明），进行干燥而得到催化剂。其他的方法是，将干燥催化剂压制成为颗粒状，可以将得到的颗粒粉碎成 0.5~1.0mm 的粒径，能够得到在载体上担载铂等的水煤气转化反应催化剂。像这样，在进行洗净处理，尤其进行利用热水的处理，可以进行以后的烧成，或者也可以不 20 进行。

像这样，由于实施洗净处理，对在载体中残存的、利用水煤气转化反应去除 CO 能够给予恶劣影响（例如转化率的恶化、选择率的恶化及副产物的增加）的物质（例如来自氯离子等的载体或者活性成分的盐）能够从载体上被减少或者去除，认为能够进一步提高 CO 去除 25 的催化活性。

在使用本发明的催化剂，发生水煤气转化反应的情况下，活性金属往往发生氧化，因此在催化剂的使用之前，通常最好进行还原处理，然后用于水煤气转化反应。这种还原处理，可以以任何适当的方法实施，例如可以在加热下使氢气和催化剂接触，进行实施。

按照本发明，如上所述得到的本发明的水煤气转化反应催化剂可以 30 使用于从富氢改性气体去除其中的 CO 的水煤气转化反应单元中，该富氢改性气体是使用烃系的气体（例如丁烷气体）、液体、固体或者甲醇等醇类燃料和来自水蒸汽的水蒸汽改性反应单元得到的。而且，和位于该单元下流的选择氧化反应单元（例如具有 Ru 系选择氧化催化剂的单元）组合，使改性气体中的 CO 浓度降低至规定浓度以

下，将其供给燃料电池组，能够构筑最适合汽车、小型发电器、家庭用小发电系统等的燃料电池发电系统（例如固体高分子型燃料电池发电系统）。

### 产业上的应用可能性

在金属氧化物载体上至少担载铂构成的本发明的水煤气转化反应催化剂，能够在宽的温度范围，例如 200℃ ~ 400℃，效率良好地去除氢气中的 CO，能够容易适用于反复进行启动·停止的、可搬动型的燃料电池发电系统。

在金属氧化物载体是选自氧化锆、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化镁、沸石、氧化镁、氧化铌、氧化锌和氧化铬（以及包括在这些金属氧化物上被覆二氧化钛）和二氧化钛中的至少一种时，能够有效地得到担载铂构成的水煤气转化反应催化剂的 CO 去除活性。其中，在以氧化锆作为载体使用时，是特别有效的。另外，相对载体重量，铂的担载量是 0.1 ~ 10 重量% 时，改性气体中的 CO 去除的催化活性变得更加有效。

除了铂以外，在载体上担载铼构成的催化剂，能够提高 CO 去除的催化活性的同时，能够防止引起甲烷化作用反应。而且，相对载体重量，铼的担载量是 0.1 ~ 10 重量% 时，能够有效地得到防止甲烷化作用反应的效果。

除了铂、或者铂和铼以外，在载体上担载选自钇、钙、铬、钐、铈、钨、钕、镨、镁、钼、镧中的至少一种金属构成时，能够提高 CO 去除的催化活性的同时，能够防止引起甲烷化反应。而且，相对载体重量，这些金属的担载量是 0.1 ~ 10 重量% 时，能够有效地得到防止甲烷化反应的效果。

另外，负载活性成分后，再进行洗涤处理，特别是采用热水进行的洗涤处理得到的催化剂，能更进一步提高活性，所以更适合于从氢气中除去 CO 的情况。

另外，使本发明的水煤气转化反应催化剂与由作为烃系燃料的丁烷气体和水蒸汽通过水蒸汽改性反应得到的富氢改性气体进行接触后，再与 Ru 系选择氧化催化剂接触而得到的改性气体，可以供给固体高分子型燃料电池，使用来自燃料的水蒸汽改性反应、水煤气转化反应和选择氧化反应生成的改性气体，能够利用燃料电池进行发电。

以下，根据实施例更具体地说明本发明。

实施例 1~5

使用烧成炉，在 60mL/min 的空气气流中，以 1 小时升温至 500 °C、在该温度保持 1 小时的条件，将氢氧化锆 n 水合物 ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ，5 三津和化学药品株式会社制) 进行烧成处理，形成氧化锆，以此作为氧化锆载体。

将所得到的氧化锆载体定量地放入热水浴上的蒸发皿中，向其中混入纯水，但不溶解。向蒸发皿中加入氯铂酸六水合物 [南卡莱台斯库 (ナカリテスク) 株式会社制] 的水溶液，再加入纯水，成为规定的浓度。10 将得到的溶液放在热水浴上，一边搅拌，一边伴随水分的蒸发，用纯水洗掉附着在蒸发皿的壁面上的金属盐，以 1 小时完成蒸发干固。

在约 100°C，使得到的干固物至少进行 15 小时干燥。用玛瑙乳钵将干燥物粉碎成粉末状后，使用烧成炉，在 60mL/min 的空气气流中，以 1 小时升温至 500°C、在该温度保持 1 小时的条件，进行烧成15 处理。

接着，使用手动式油压压缩机，以约  $3600kg/cm^2$  的压力，将得到的粉末压制 10 秒，将得到的颗粒粉碎成 0.5~1.0mm 的粒径，得到在氧化锆载体上担载 3.0 重量 % (以载体的重量为基准) 铂的水煤气转化反应催化剂。

20 通过变化氯铂酸水溶液的添加量，调制成作为实施例 1~5 的 CO 去除用催化剂的水煤气转化反应催化剂 (Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂)，该催化剂的铂的担载量是如下述表 1 所示的不同的量。

表 1

	铂担载量
实施例 1	0.5 重量 %
实施例 2	1.0 重量 %
实施例 3	3.0 重量 %
实施例 4	5.0 重量 %
实施例 5	8.0 重量 %

关于上述实施例 1~5 的催化剂，像以下那样评价 CO 去除性能。

25 首先，将 0.7mL 催化剂填充在反应管中，一边使氢气流过，一边以 1 小时升温至 500°C，然后在该温度保持 1 小时，进行还原处理。

接着，一边使氮气流过，一边以 1 小时降温至 200℃ 后，停止氮气的供给，以 3650SV (空间速度) [1/h] (CO 基准) 的条件向反应管供给以  $H_2O/CO = 1.3$  的摩尔比混合  $H_2O$  和 CO 的含 CO 的气体，在反应温度 200℃ 进行水煤气转化反应，开始 CO 去除的实验。

5 反应稳定后，从反应管的入口和出口的气体试料取样，利用气相色谱法 (热传导度检测器) 进行分析，求出 CO 转变成  $CO_2$  的 CO 转化率。另外，使反应温度升温至 250℃、300℃、350℃，同样将反应稳定后的试料取样，并进行分析，求出 CO 转化率。

10 作为比较例，使用 Cu/ZnO 催化剂 (日挥化学株式会社制“N211”)，除了在 300℃ 进行还原处理之外，和实施例 1~5 相同地进行 CO 去除的实验。结果示于图 1 中。

15 接着，测定催化剂的活性随时间经过的变化。这种测定对实施例 3、实施例 4、比较例的催化剂进行。首先，进行上述的还原处理后，一边使氮气流过，一边以 1 小时降温至 250℃，停止氮气流过，和先前一样供给含 CO 气体，反应稳定后，每 30 分钟从反应管的入口和出口的试料取样，利用气相色谱法进行分析，去除 CO 转化率。结果示于图 2 中。

20 从图 1 可知，在 200℃ 时，和比较例没有大的差别，但在高于此温度时，各实施例的 Pt/ZrO 催化剂 (尤其担载量多的) 比比较例的 Cu/ZnO 催化剂的活性高。另外，从图 2 可知，比较例的 Cu/ZnO 催化剂从实验开始之后不久，活性就慢慢地劣化，与此相反，实施例 3、4 的 Pt/ZrO 催化剂的活性没有劣化。

25 因此，如果考虑图 1 和图 2 的双方，则可以认为本发明的催化剂比比较例的催化剂具有更有效的 CO 去除能力。

### 实施例 6

30 在热水浴上的蒸发皿中定量地放入在实施例 1~5 中调制成的氧化锆载体，向其中混入纯水，但不溶解。向蒸发皿中加入氯铂酸六水合物 (ナカライトスク株式会社制) 的水溶液和硝酸镧六水合物 (和光纯药工业株式会社制) 的水溶液，再加入纯水，成为规定的浓度。将得到的溶液放在热水浴上，一边搅拌，一边伴随水分的蒸发，用纯水洗掉附着在蒸发皿的壁面上的金属盐，以 1 小时完成蒸发干固。

在约 100℃，使得到的干固物至少进行 15 小时干燥。用玛瑙乳钵

将干燥物粉碎成粉末状后，使用烧成炉，在 60mL/min 的空气气流中，以 1 小时升温至 500℃、在该温度保持 1 小时的条件，进行烧成处理，分别以 3.0 重量% 的担载量和 5.0 重量% 的担载量（以载体重量为基准）使铂和镧担载在氧化锆载体上。

5 接着，使用手动式油压压缩机，以约 3600kg/cm<sup>2</sup> 的压力，将得到的粉末压制 10 秒，将得到的颗粒粉碎成 0.5~1.0mm 的粒径，就得到在氧化锆载体上担载铂和镧的水煤气转化反应催化剂。

### 实施例 7~16

10 代替硝酸镧六水合物，使用是表 2 的应该担载的活性成分的金属盐，和实施例 6 相同地进行，得到除了铂以外，在氧化锆载体上担载以下的表 3 所示其他金属的水煤气转化反应催化剂。

表 2

实施例	活性成分的盐	制造厂
实施例 6	硝酸镧六水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 7	硝酸镨(Ⅲ)六水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 8	硝酸钇 n 水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 9	硝酸钕(Ⅲ)六水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 10	硝酸钙四水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 11	硝酸钐六水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 12	硝酸铬(Ⅲ)九水合物	南卡莱台斯库株式会社
实施例 13	硝酸铈(Ⅲ)六水合物	南卡莱台斯库株式会社
实施例 14	硝酸镁六水合物	和光纯药工业株式会社
实施例 15	仲钨酸铵五水合物	南卡莱台斯库株式会社
实施例 16	钼酸铵四水合物	株式会社高纯度研究所
实施例 17	过铼酸铵	三津和化学药品株式会社

表 3

	铂担载量 (重量%)	其他的活性成分	担载量 (重量%)
实施例 6	3.0	铜	5.0
实施例 7	3.0	镍	5.0
实施例 8	3.0	钇	5.0
实施例 9	3.0	钕	5.0
实施例 10	3.0	钙	5.0
实施例 11	3.0	钐	5.0
实施例 12	3.0	铬	5.0
实施例 13	3.0	铈	5.0
实施例 14	3.0	镁	5.0
实施例 15	3.0	钨	5.0
实施例 16	3.0	钼	5.0
实施例 17	3.0	铼	1.0
实施例 18	3.0	铼	3.0

像上述那样得到的实施例 6~16 和实施例 3 的催化剂和上述相同地进行 CO 去除的实验。结果示于图 3 中。图 3 表示在反应温度为 350 5 °C 使 CO 转化成 CO<sub>2</sub> 而去除时，CO 不向 CH<sub>4</sub> 转化，是转化成 CO<sub>2</sub> 率的反应选择率，从图 3 可知，实施例 6~16 的催化剂比仅担载铂的实施例 3 的反应选择率更高。

#### 实施例 17

在热水浴上的蒸发皿中定量地放入在实施例 1~5 中调制成的氧化锆载体，向其中混入纯水，但不溶解。向蒸发皿中加入过铼酸铵（三津和化学药品株式会社制）的水溶液，再加入纯水，成为规定的浓度。在热水浴上，一边搅拌上述的溶液，一边伴随水分的蒸发，用纯水洗掉附着在蒸发皿的壁面上的金属盐，在约 100°C 至少干燥 15 小时，使铼担载在氧化锆载体上。

接着，使用担载铼的氧化锆载体，和上述的实施例 1~5 相同地担载铂，从而得到分别以 3.0 重量% 的担载量和 1.0 重量% 的担载量在氧化锆载体上担载铂和铼的水煤气转化反应催化剂。

## 实施例 18

除了变化过铼酸铵（三津和化学药品株式会社制）的水溶液的添加量之外，和实施例 17 相同地制作，得到分别以 3.0 重量% 的担载量和 3.0 重量% 的担载量在氧化锆载体上担载铂和铼的水煤气转化反应催化剂。

所得到的实施例 17、18 和实施例 3、比较例的催化剂和上述相同地进行 CO 去除的实验。结果示于图 4 中。从图 4 可知，实施例 17、18 的催化剂具有高的活性，尤其在 250℃ 或者即使在 250℃ 以下的低温，也是高活性的。

## 实施例 19

在热水浴上的蒸发皿中定量地放入在实施例 1~5 中调制成的氧化锆载体，向其中混入纯水，但不溶解。向蒸发皿中加入氯铂酸水溶液（南卡莱台斯库株式会社制），再加入纯水，成为规定的浓度。将得到的溶液放在热水浴上，一边搅拌，一边伴随水分的蒸发，用纯水洗掉附着在蒸发皿的壁面上的金属盐，以 1 小时完成蒸发干固，在约 100℃ 将得到的干固物至少干燥 15 小时。

在热水（约 100℃）中将这样得到的催化剂搅拌约 1 小时，然后使催化剂沉淀，进行过滤。反复进行这种操作直至滤液透明。然后，在 100℃ 将已过滤的催化剂至少干燥 15 小时。

接着，使用手动式油压压缩机，以约 3600kg/cm<sup>2</sup> 的压力，将得到的催化剂压制约 10 秒，将得到的颗粒粉碎成 0.5~1.0mm 的粒径，就得到在氧化锆载体上担载 3.0 重量% 铂的 CO 去除用催化剂。

所得到的实施例 19 和实施例 3、实施例 4、比较例的催化剂相同地进行催化剂的活性随时间经过变化的实验。结果示于图 5 中。从图 5 可知，实施例 19 的催化剂比比较例，当然也比实施例 3、实施例 4 具有高的活性，催化剂的活性和实施例 3、实施例 4 同样不发生劣化。

## 实施例 20~27

使用烧成炉，在 60mL/min 的空气气流中，以 1 小时升温至 500℃、在该温度保持 1 小时的条件，将以下表 4 所示的各试剂进行烧成处理，从而得到实施例 20~27 的各载体。

在热水浴上的蒸发皿中定量地放入所得到的各载体，向其中混入纯水，但不溶解。向蒸发皿中加入氯铂酸六水合物（南卡莱台斯库

株式会社制) 的水溶液, 再加入纯水, 成为规定的浓度. 将得到的溶液在热水浴上一边搅拌, 一边伴随水分的蒸发, 用纯水洗掉附着在蒸发皿的壁面上的金属盐, 以约 2 小时完成蒸发干固.

5 在约 100℃ 将得到的干固物至少干燥 15 小时. 用玛瑙钵将干燥物粉碎成粉末状后, 使用烧成炉, 在 60mL/min 的空气气流中, 以 1 小时升温至 500℃、在该温度保持 1 小时的条件, 进行烧成处理.

接着, 使用手动式油压压缩机, 以约 3600kg/cm<sup>2</sup> 的压力, 将得到的粉末压制 10 秒, 将得到的颗粒粉碎成 1.4~2.0mm 的粒径, 就得到在各载体上担载铂的水煤气转化反应催化剂. 在各实施例中, 铂的担载量是 3.0 重量%.

10

表 4

实施例	载体原料	制造厂
实施例 20	氧化铝	南卡莱台斯库株式会社
实施例 21	二氧化钛	催化剂学会参照催化剂
实施例 22	二氧化硅	Davison 公司
实施例 23	氧化镁	关东化学株式会社
实施例 24	氧化铌	南卡莱台斯库株式会社
实施例 25	氧化锌	南卡莱台斯库株式会社
实施例 26	氧化铬	南卡莱台斯库株式会社
实施例 27	沸石	催化剂学会参照催化剂

对上述实施例 3、20~27 的水煤气转化反应催化剂进行 CO 去除性能评价. 评价实验按照以下进行.

15

首先, 在反应管中填充 3.3mL 的水煤气转化反应催化剂, 以 SV = 5000 [1/h] 的条件 (混合气体基准) 的条件供给由 H<sub>2</sub> (70%)、CO (10%)、CO<sub>2</sub> (15%) 和 CH<sub>4</sub> (5%) 组成、并且使 H<sub>2</sub>O 达到 H<sub>2</sub>O/CO = 7.5 (摩尔比) 的混合气体, 在反应温度 250℃ 开始 CO 去除反应的实验.

20

反应稳定后, 从反应管出口的试料进行取样, 利用气相色谱法 (热传导度检测器、氢离子化检测器) 进行分析, 求出 CO 转化成 CO<sub>2</sub> 的 CO 转化率.

结果示于图 6 中, 从图 6 可知, 各实施例的催化剂都比比较例的

Cu/ZnO 催化剂的活性高。

### 实施例 28

使用实施例 17 的水煤气转化反应催化剂，对含有一氧化碳的氢气中的 CO 去除性能进行评价。评价实验和上述实施例 20~27 相同地 5 进行。作为比较例，使用 Cu/ZnO，进行相同的 CO 去除实验。

结果示于图 7 中。从图 7 可知，在实施例 28 的 CO 去除方法中，比比较例具有更高的 CO 去除率。

### 实施例 29

10 使用实施例 17 的水煤气转化反应催化剂，作为烃系燃料使丁烷气体和以来自水蒸汽的水蒸汽改性气体反应达到富氢改性气体接触后，和 Ru 系选择氧化催化剂接触，将得到的改性气体供给固体高分子型燃料电池。供给燃料电池的改性气体流量，按累计流量计是 11.6L/min，利用电子负荷装置评价燃料电池的发电。

燃料电池的发电性能的结果示于以下的表中。

15

电流	电压	发电量
20A	16.8V	336W

如从以上的表可以理解，证实在实施例 29 的燃料电池发电系统中，以利用来自水蒸汽的水蒸汽改性气体、水煤气转化反应、选择氧化反应生成的改性气体，通过燃料电池进行发电。

## 说 明 书 附 图

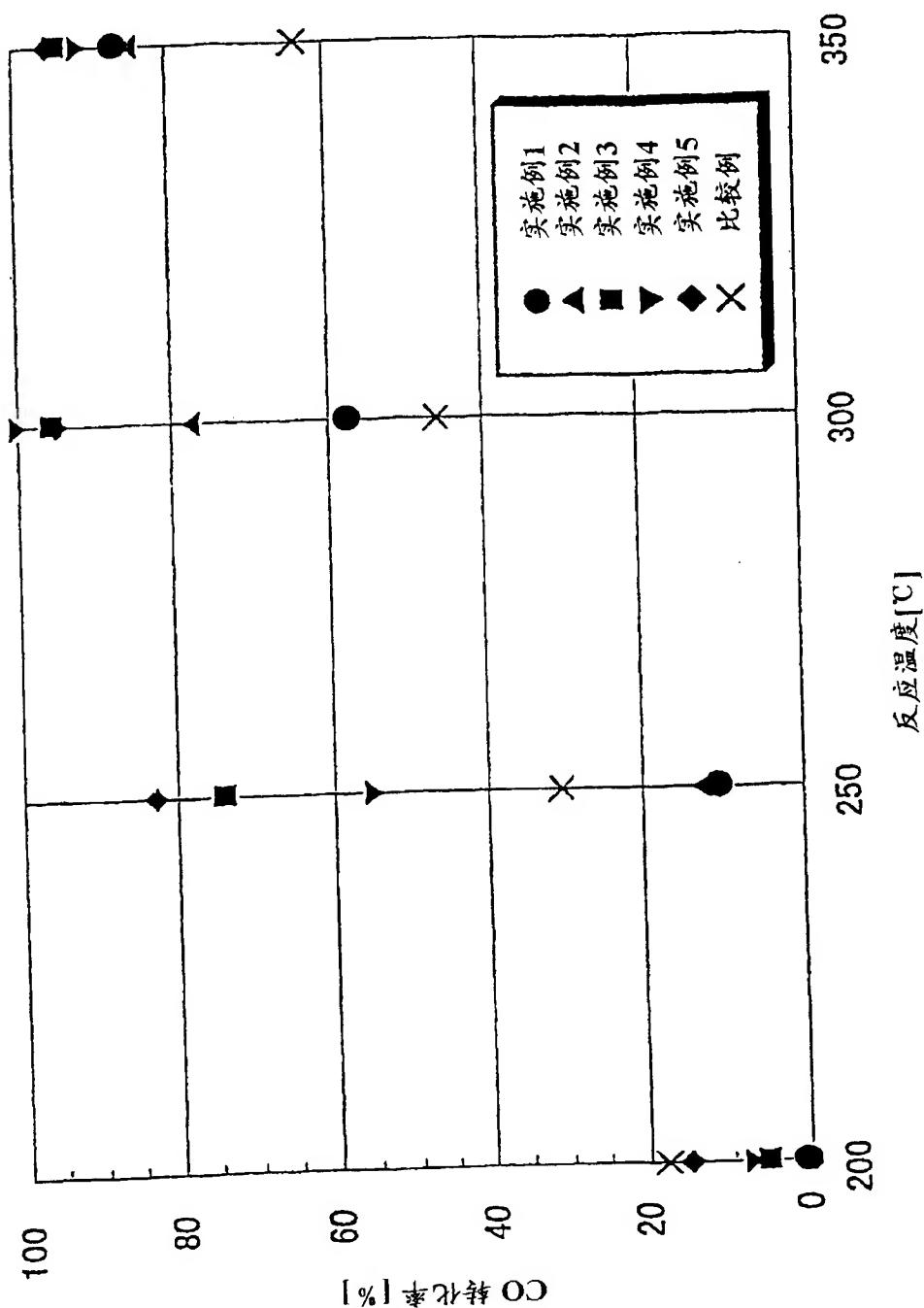


图 1

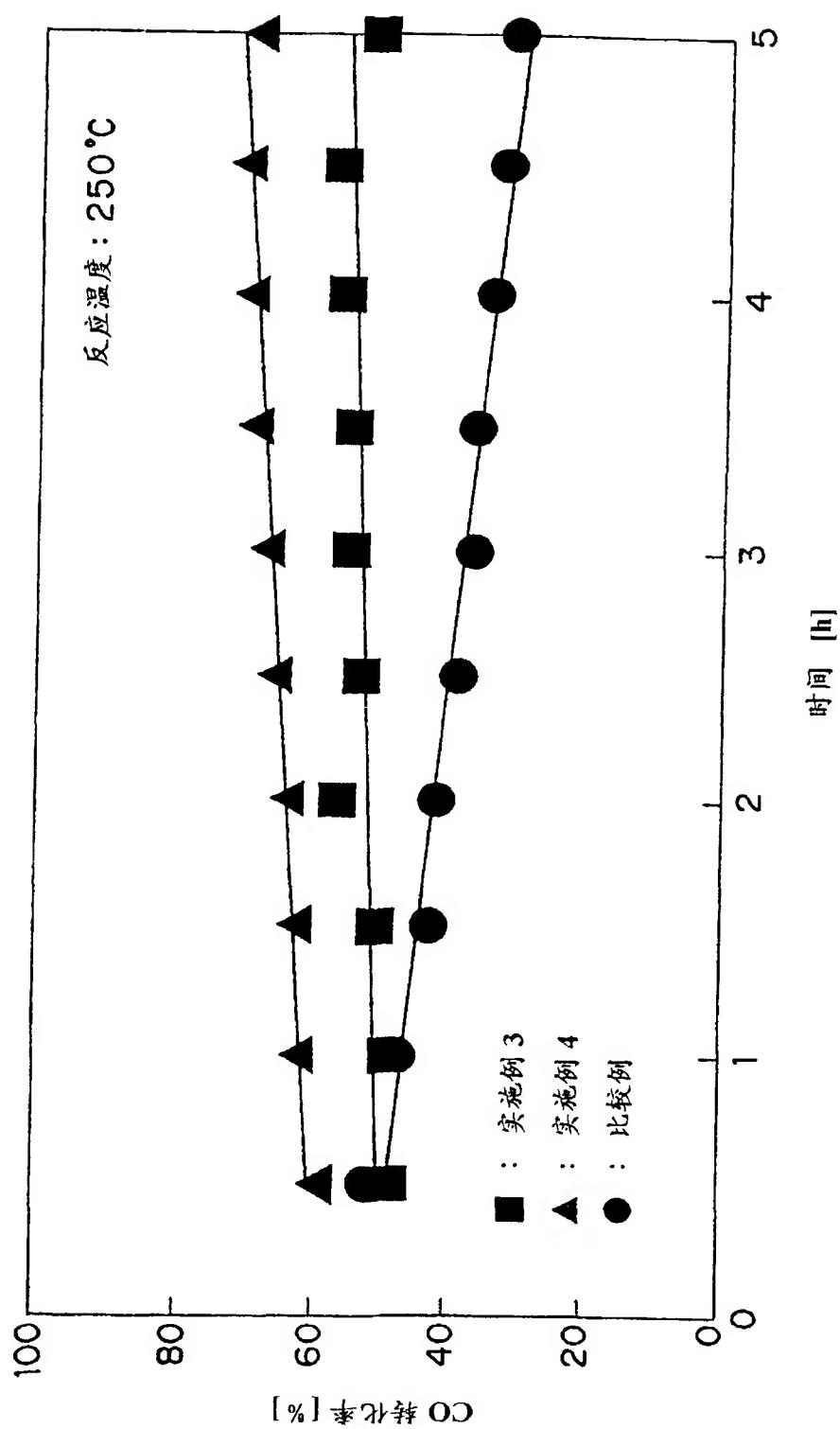


图 2

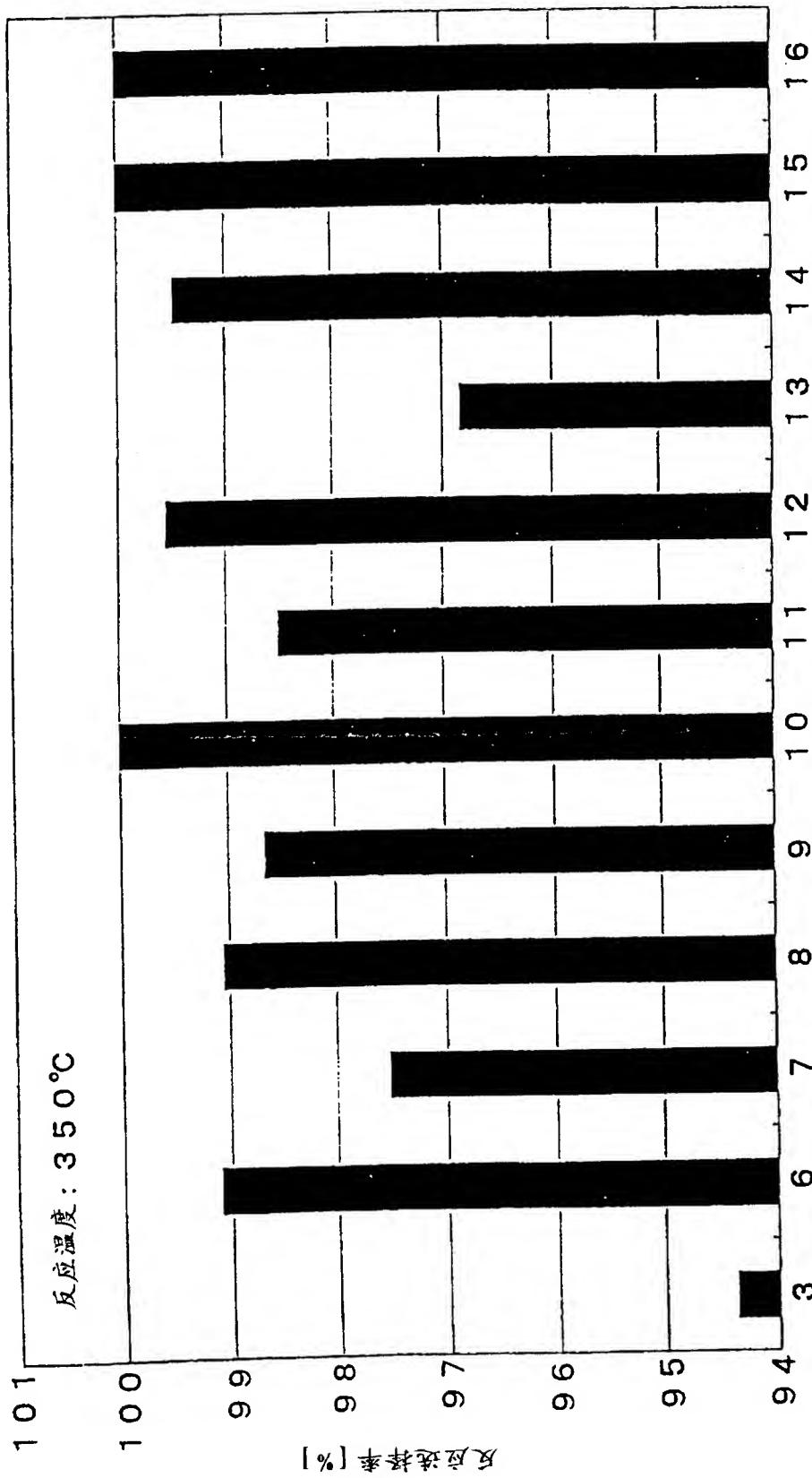


图3

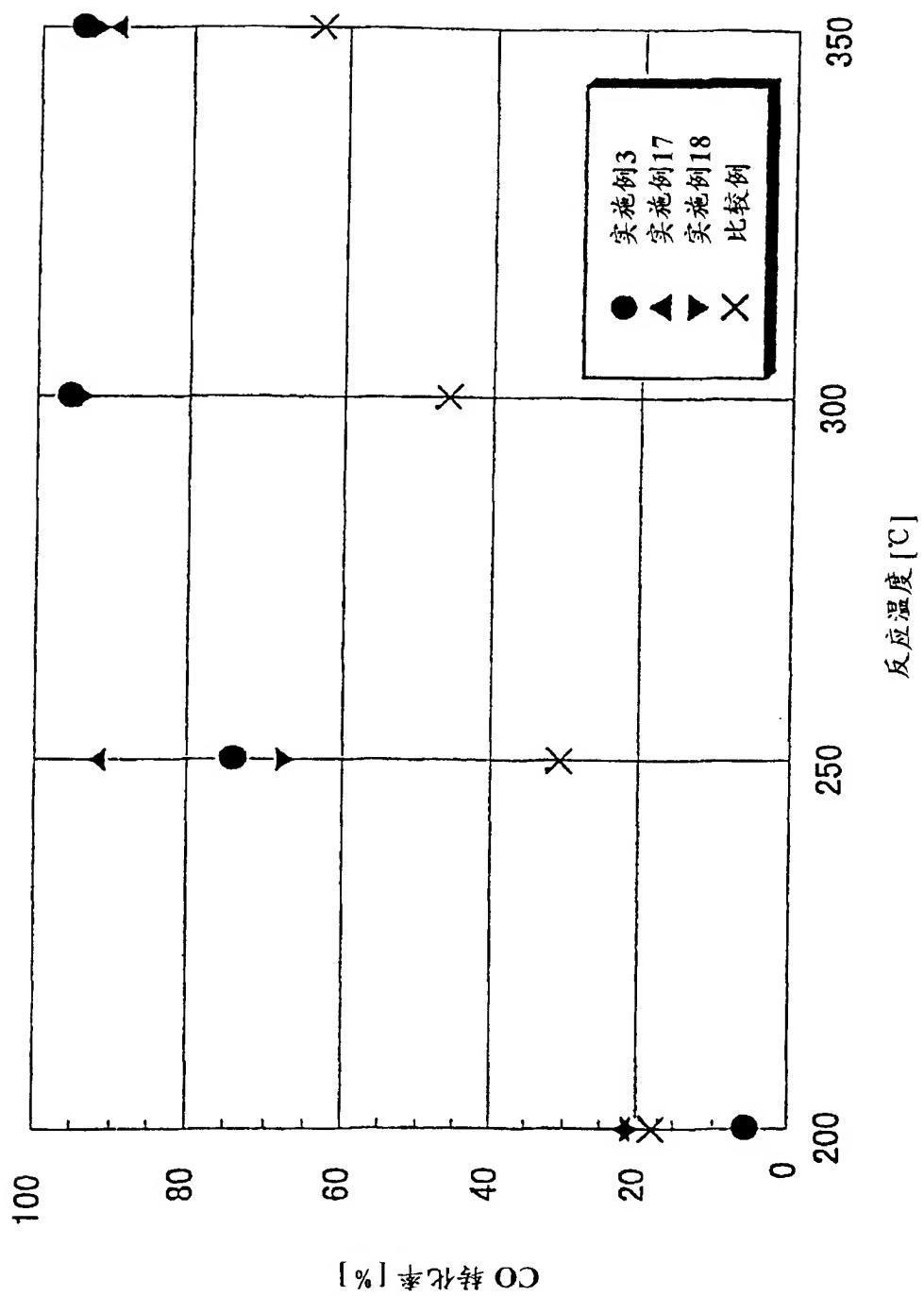


图 4

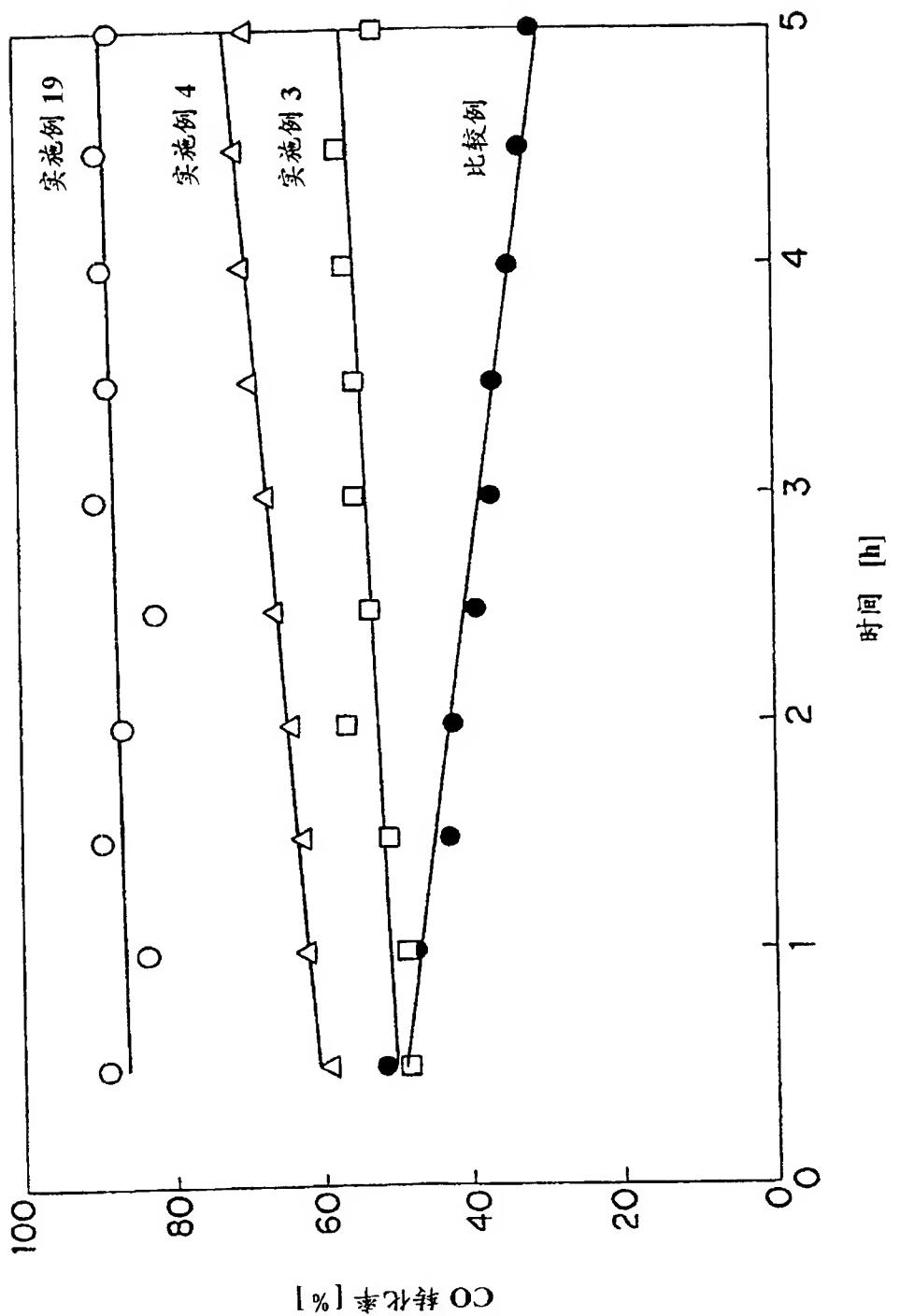


图 5

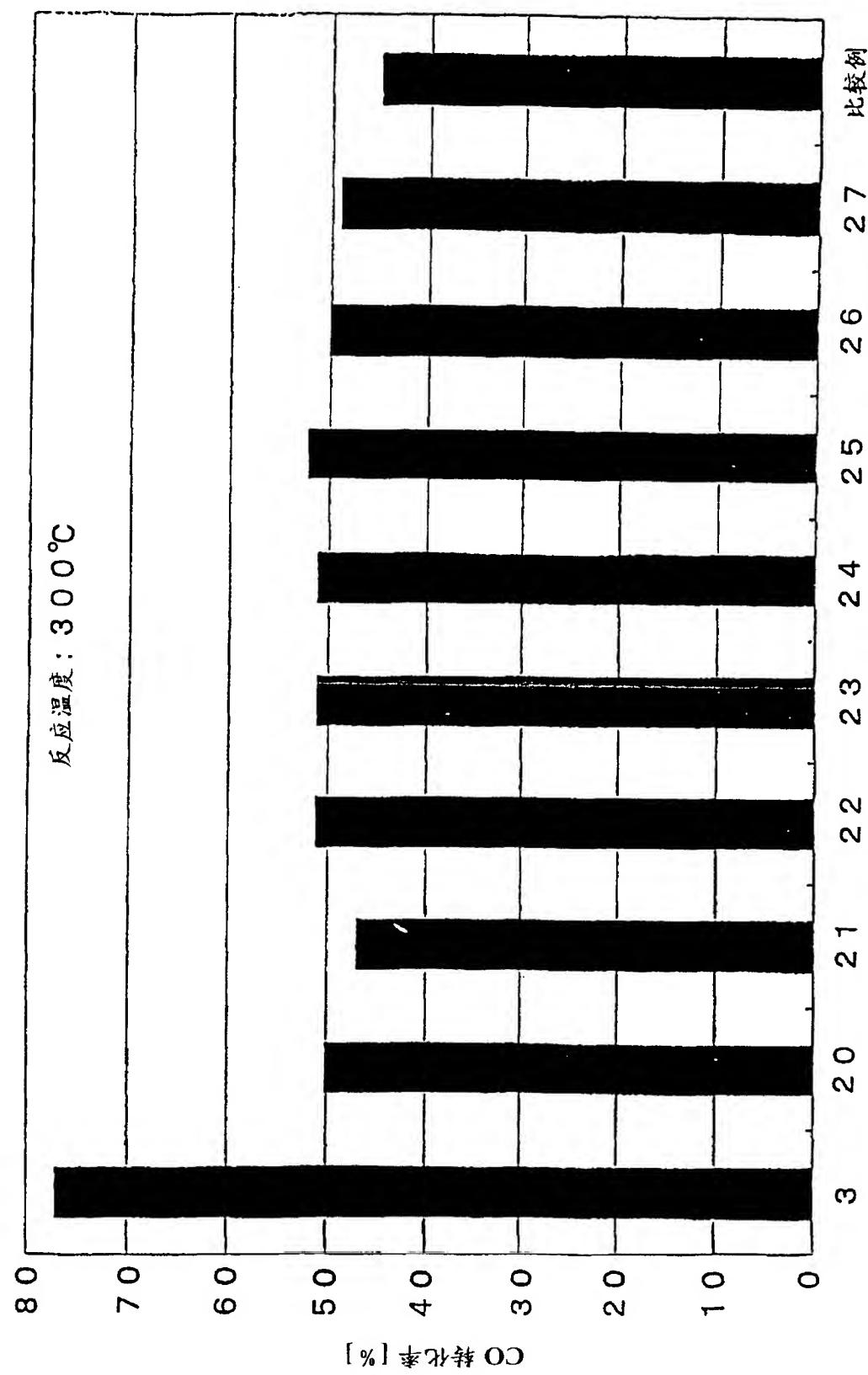


图 6

